

面向强化甲醇制氢反应的镍基催化炭膜制备

于鑫¹, 李欣明¹, 祝子毅¹, 焦点¹, 张兵^{1*}, 邱萍²

(1. 沈阳工业大学 石油化工学院, 辽阳 111003;
2. 中国石油大学(北京) 新能源与材料学院, 北京 102249)

摘要: 构建由兼具催化与分离双功能膜材料组装的膜反应器, 有望从热力学与动力学双重方面提升甲醇制氢反应效果。本研究将 NiO 作为催化活性组分引入炭膜基体, 制备了催化炭膜。采用热重分析、红外光谱、扫描电子显微镜、X 射线衍射等表征手段, 系统考察了膜材料的热稳定性、官能团结构、组分分布及微观形貌。考察了 NiO 用量对催化炭膜的分离性能及制氢反应的影响。结果表明, 当 NiO 负载量为 0.8% 时, 所制备的催化炭膜对 H₂ 的渗透性达 554.92 Barrer, H₂/N₂ 选择性为 42.39; 在常压 320 °C 反应条件下, 膜反应器内甲醇转化率达 99.88%, 氢气收率达 53.68%, 展现出显著的反应-分离协同强化效果。

关键词: 氧化镍; 炭膜; 气体分离; 膜反应器; 甲醇制氢

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2026)02-0096-08

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2026.02.010

氢能具有来源丰富、应用广泛、绿色环保等显著优势, 所以大力发展氢能对构建新型能源体系、保障国家能源安全、推进“碳中和”目标具有重要战略意义^[1]。按供给方式, 氢能主要分为两类: 集中制氢和分布制氢。对于大型用户, 集中制氢凭借其规模效应、设备集成度高及运行负荷稳定等特点, 经济性优势显著; 而对于偏远分散用户, 受制于储运环节成本攀升, 氢能供应仍面临经济性与可达性双重挑战^[2-3]。因此, 开发现用现制的灵活分布制氢技术方案, 无疑是集中制氢的必要补充。然而, 现有分布制氢技术中, 电解水法能耗居高不下^[4]; 光催化法产能有限^[5]; 生物法尚未成熟, 稳定性与连续性较差^[6]; 而以甲醇为代表的液态烃重整制氢技术, 虽具备原料储运便利、反应条件温和等优势, 却受制于后续复杂的 H₂ 分离与提纯流程, 制约了其推广使用^[7]。

近来, 集反应与分离功能于一体的膜反应器备受关注, 其通过原位回收反应中产生的氢气, 突破反应热力学平衡限制, 提升反应效率。同时, 该技术具备结构紧凑、投资成本低、运行安全等优势, 展现出诱人前景^[8]。膜材料是该技术的关键, 传统有机膜虽加工性好但热稳定性差无法使用, 而无机的钯膜价格贵、陶瓷和沸石膜分离性能弱, 都不适宜^[9]。因此, 开发新型可用膜材料迫在眉睫。炭膜兼具良好的热稳定性、机械强度与孔径可调等综合优势, 有望在此领域崭露头角^[10-11]。鉴于此, 本研究将 Ni(NO₃)₂ · 6H₂O 引入炭膜基体, 经 650 °C 炭化后原位转化为 NiO 催化活性组分, 赋予其催化与分离双功能, 以期分别从动力学与热力学角度实现膜反应器强化甲醇制氢过程的效果。本研究的成果将为开发新型膜材料制备技术及拓展其在新能源领域应

收稿日期: 2025-12-08; 修改稿收到日期: 2026-02-22

基金项目: 辽宁省“兴辽英才计划”科技创新团队项目(XLYC2404028); 辽宁省教育厅重点科研项目(LJ222510142001)

第一作者简介: 于鑫(2001-), 男, 辽宁大连人, 硕士研究生, 研究方向为催化炭膜制备及应用基础。* 通讯作者, E-mail: zhangbing@sut.edu.cn

引用本文: 于鑫, 李欣明, 祝子毅, 等. 面向强化甲醇制氢反应的镍基催化炭膜制备[J]. 膜科学与技术, 2026, 46(2): 96-102, 118.

Citation: Yu X, Li X M, Zhu Z Y, et al. Preparation of nickel-based catalytic carbon membranes for enhanced methanol-to-hydrogen reactions[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2026, 46(2): 96-102, 118.

用等方面提供有益的参考价值。

1 实验

1.1 实验原料

聚酰胺酸(PAA)[聚酰亚胺预聚体,固体质量分数15%,溶剂为 N,N -二甲基乙酰胺(DMAc)]由辽宁奥克华辉新材料有限公司提供。酚醛树脂(工业级)、羧甲基纤维素钠(工业级)、六次甲基四胺(分析纯)、六水合硝酸镍 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (分析纯)分别由河南新乡伯马风帆实业有限公司、辽阳市白塔宏伟纤维素厂、沈阳试剂五厂、天津市大茂化学试剂厂生产。

1.2 催化膜的制备

催化膜制备主要包括三个步骤:支撑体制备、表面层涂覆、炭化成膜。

首先,分别将酚醛树脂、六次甲基四胺研磨至粒度100目,并按10:1(质量比)混合均匀后,在150℃固化1h。而后,再研磨至粒度200目。加入样品质量24%的羧甲基纤维素钠及适量蒸馏水,经炼泥后密闭室温陈化80min。采用压片机在4MPa下压制15s,制成直径2.8cm、厚度3mm的片状支撑体。经室温自然干燥15d,得土黄色干燥支撑体,再放入炭化炉,在氮气流量100mL/min和280℃下保温2h进行表面钝化。

然后,向已用DMAc稀释至13%(质量分数)的PAA中,掺入占总溶液质量0.2%~1%的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,经超声脱泡并静置7h获得均质膜液。采用旋涂法(1500r/min,20s)在钝化支撑体上表面涂覆成膜,自然干燥6h,依此重复涂膜-干燥共4次。最后经7d室温固化得到前驱体膜,记为PM- x , x 为 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 掺杂的质量分数。

最后,将所得膜置于炭化炉中,在氮气流量100mL/min下,以2℃/min分别升至100℃、200℃、300℃和400℃,并各恒温30min,再以1℃/min升温至650℃并保持1h。经自然降温后,得到表面呈金属光泽的催化炭膜,记为CM- x 。

1.3 表征方法

采用美国Perkin Elmer公司TGA-4000型热重分析仪研究前驱体膜的热稳定性,采用Bruker公司Tensor II型全反射傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)分析表面官能团结构,采用日立公司TM-3000型扫描电镜(SEM)观测微观形貌,采用荷兰帕

纳科公司X'Pert粉末型X射线衍射仪(XRD)测定样品的微观结构。

采用恒压力变体积法测定所制备炭膜的气体分离性(即渗透性和选择性),条件为温度60℃、跨膜压差0.05MPa。渗透性[通用单位Barrer,1Barrer= $7.5 \times 10^{-14} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$]为至少3批次样品,经有效膜面积、厚度、跨膜压差规范化后的平均值,选择性则为两种气体的渗透性比值^[12-13]。

1.4 甲醇制氢反应性能测定

如图1所示,将自制的平均粒度26 μm 的CuO/CeO₂/Al₂O₃催化剂^[14]与平均粒度70 μm 的等质量石英砂混合均匀,取2g装填入膜反应器内;同时,将催化炭膜用石墨垫片和耐高温垫圈固定于反应器内。反应前,先通入N₂(50mL/min)吹扫管线,同时待反应器从室温升至180℃时,吹扫气中引入5mL/min的H₂,原位对反应器内催化剂活化5h。而后撤去H₂,继续在N₂吹扫下升至反应温度(300~320℃)。此时,打开进料泵,使水醇质量比1:1料液经110℃汽化器进入反应器,在常压、空速6.6h⁻¹条件下进行反应。反应后,气相中未反应的甲醇经收集瓶回收,气体组成由在线色谱(天美GC7890)分析确定。实验数据均为相同条件下重复测量3次的平均值,相对标准偏差 $\leq 10\%$ 。

依据上述数据,由式(1)和式(2)分别计算甲醇转化率($X, \%$)与氢气收率($Y, \%$)。

$$X = \frac{m_0 - (m_1 + m_2)}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$Y = \frac{(V \times t) / 22.4}{3n} \times 100\% \quad (2)$$

$$n = \frac{m_0 - (m_1 + m_2)}{M} \quad (3)$$

式中: m_0 为进料中的甲醇总质量,g; m_1 为上游接收瓶中回收的甲醇质量,g; m_2 为下游接收瓶中回收的甲醇质量,g; V 为产物H₂体积流量,mL/min; t 为累计反应时间,s; n 为反应掉的甲醇量,mol; M 为甲醇摩尔质量,g/mol。

2 结果与讨论

2.1 前驱体膜的热稳定性

图2为表层前驱体膜的热失重(TG)和热失重速率(DTG)曲线。由图可知,前驱体膜均呈现典型的聚酰亚胺分解特征,即30~170℃为残留溶剂挥

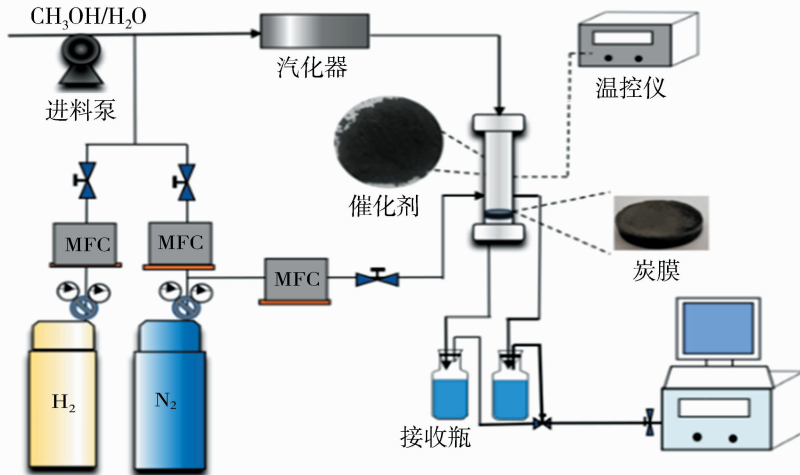


图1 甲醇制氢反应性能测试装置示意图

Fig. 1 Schematic of the test setup for reaction efficiency of hydrogen production from methanol

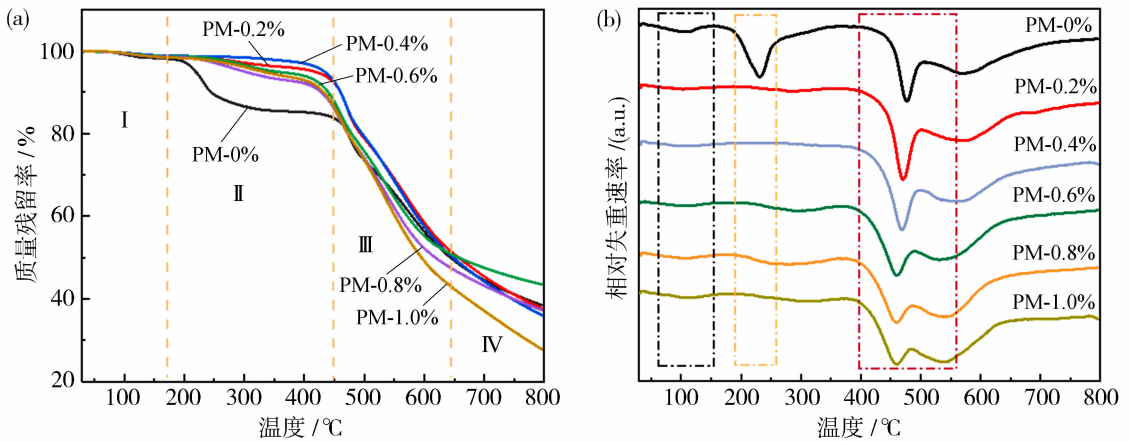


图2 表层前驱体膜的热失重曲线: TG(a); DTG(b)

Fig. 2 Thermogravimetric analysis curves of surface precursor membranes; TG (a); DTG (b)

发和亚胺化脱水;170~450 °C为深度亚胺化及高分子链上热不稳定基团的分解脱落造成的失重;450~650 °C为前驱体高分子的主链断裂热分解^[15-16];在650~800 °C阶段,炭基质通过热重排反应脱除残余的氢、氧等杂原子^[17]。

随前驱体中 NiO 含量增加,聚酰亚胺主链断裂的主分解峰峰形变宽^[18],表明 NiO 通过界面相互作用有效延缓了聚合物降解过程,同时为催化炭膜构建了稳定的多孔骨架与活性界面^[19]。PM-0%在220 °C处出现一处独立的失重速率特征峰,该温区通常对应于聚酰亚胺体系中低稳定性结构或少量残余组分的热释放过程,而并非主链的整体热分解行为^[15]。该特征峰未在 NiO 掺杂样品中出现,表明不同体系在低温阶段的热演化行为存在差异,而其高温分解阶段仍保持聚酰亚胺材料的典型热分解特征^[19]。此外, NiO 的引入可能增强了体系的结构不

均匀性,并对聚酰亚胺链段的热运动产生一定限制,使不同区域的热降解过程分布于更宽的温度区间内,从而进一步导致 DTG 峰形展宽^[20]。

2.2 表面官能团演变

图3为膜样品的 FTIR 谱图。所有前驱体膜中,可见聚酰亚胺的特征峰:1 725 cm^{-1} (酰亚胺 C=O 伸缩振动)、1 375 cm^{-1} (C-N 弯曲振动)、1 230 cm^{-1} (C-N 伸缩振动)和 800 cm^{-1} (芳香环 C-H 面外弯曲振动)^[21];及 552 cm^{-1} 和 678 cm^{-1} 处 Ni-O 键的伸缩振动峰,表明 NiO 已成功嵌入膜基体,但未改变原聚合物膜的化学结构^[22-23]。

经炭化后,膜表面上最初的聚酰胺酸或聚酰亚胺的特征峰已全部消失,且高波数区未见明显的 C-H、N-H 或 O-H 吸收峰,表明聚合物主链经高温热解后已转变为以碳骨架为主的基体结构。同时,仍可见代表稠环芳烃结构及 800~500 cm^{-1} 低

波数区较弱的 Ni—O 伸缩振动特征峰,表明其与碳基母体材料的低频振动产生叠加^[24]。

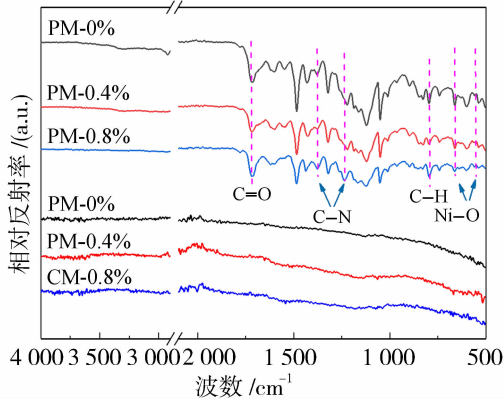


图 3 膜样品的 FTIR 谱图

Fig. 3 FTIR spectra of membrane samples

2.3 微观形貌分析

图 4 为催化炭膜 SEM。可看出纯膜表面光滑无瑕疵;而随 NiO 掺杂量的增加,膜表面颗粒分布密度逐渐增大,且填料与基体界面结合良好,未出现明显缺陷,表明 NiO 在炭膜中具有良好的分散度和相容性^[25]。尽管如此,从断面照片可知,几个膜样品的表面分离层厚度为 55.3~97.5 μm,存在一定的变化幅度,难免会给膜样品的气体渗透传递速率带来不容忽视的影响,因此未来应在制备超薄表层及其重复性制备技术方面开展针对性的深入研究^[17,26]。尤其在掺杂量最高(1.0%)时,所制备膜表面上的颗粒呈现更明显的局部团聚现象,强于 0.8%掺杂量的炭膜,且表面整体分布均匀度下降,因此将不利于分离性。

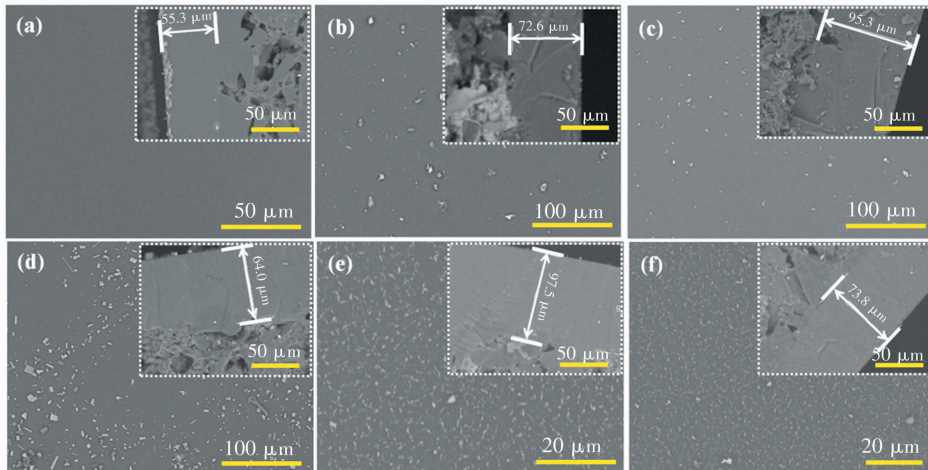


图 4 催化炭膜表面的 SEM 图片:CM-0%(a);CM-0.2%(b);CM-0.4%(c);
CM-0.6%(d);CM-0.8%(e);CM-1.0%(f),其中嵌入图片为断面

Fig. 4 SEM images of the surface of catalytic carbon membranes; CM-0% (a) ; CM-0.2% (b) ; CM-0.4% (c) ;
CM-0.6% (d) ; CM-0.8% (e) ; CM-1.0% (f) ; the inset images are the cross-sectional view

2.4 催化炭膜的微结构

图 5 为催化炭膜的 XRD 图谱。由图可知,所有样品在 $2\theta=15^\circ\sim 28^\circ$ 范围内均出现无定形炭(002)晶面的宽化弥散衍射峰,表明炭基质主体为类石墨化乱层结构。基于此,通过 Bragg 方程计算得到了对应炭层间距 d_{002} 值^[27]。发现随着 NiO 掺杂量提高,该弥散峰中心位置略向高角度方向移动,表观层间距 d_{002} 由约 0.44 nm 减小至约 0.40 nm,表明 NiO 促进了炭层更为紧密有序的堆叠。当炭膜中的催化剂含量较高时,在 $2\theta=26.2^\circ, 44.5^\circ, 51.8^\circ$ 处出现 Ni 元素特征衍射峰,且其强度随掺杂量增加而增强^[28]。同时,在 $2\theta\approx 42.9^\circ$ 附近出现的宽化(100)衍射峰,证实材料中形成了局部石墨有序结构^[26]。

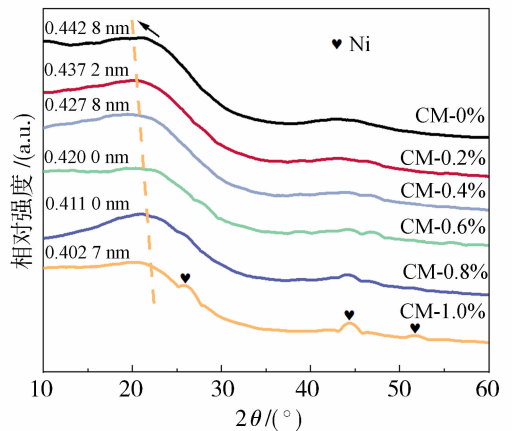


图 5 催化炭膜的 XRD 谱图

Fig. 5 XRD patterns of the catalytic carbon membranes

另外,高温炭化过程中部分 Ni^{2+} 被还原为金属镍,形成的晶格缺陷有助于优化炭层堆叠状态^[29]。上述结构变化说明 NiO 的引入有效调控了催化炭膜的微观单元结构的堆叠方式与微结构有序化,从微结构上暗示了其在后续反应-分离过程中发挥的作用。

2.5 催化炭膜的气体分离性能

如表 1 所示,本研究所有催化炭膜的气体渗透性大致呈现 $\text{H}_2 > \text{CO}_2 > \text{N}_2$ 顺序,恰与气体的动力学直径相反,表明气体分离过程均以分子筛分机理为主导。然而,对于掺杂量最低的 CM-0.2% 与最高的 CM-1.0%,呈现出 $\text{H}_2 < \text{CO}_2$ 的相反趋势,说明在分离过程中除分子筛分机理外,还极有可能存在微孔隙结构对 CO_2 的优先吸附和传递效应^[30]。另外,在所考察的 NiO 掺杂量范围内,催化炭膜始终保持优异的气体选择性,表明其基体内未产生非选择性的缺陷。

特别是,相较于纯炭膜,催化炭膜的气体渗透性显著提高了 2~4 倍,而 N_2 渗透性受到明显抑制,

也证实了引入 NiO 有效提升了 H_2 和 CO_2 的气体识别性,可能是由优先吸附或强化了气体传输过程所致^[31]。进而,催化炭膜的 H_2/N_2 和 CO_2/N_2 选择性均显著提升,有利于实现 H_2 的优先分离与富集,并缓解反应侧 CO_2 的局部积累,从而改善膜内传质环境与分离驱动力稳定性,协同促进甲醇制氢反应的强化^[13,30-32]。其中,催化炭膜 CM-0.8% 具有最高的 H_2/CO_2 和 H_2/N_2 选择性及 H_2 渗透性,将有助于优先从体系分离出 H_2 ,促进反应向右偏移,从而从热力学上突破化学反应平衡的限制。因此,以其为例用于后续的强化甲醇制氢反应研究。

2.6 强化甲醇制氢反应的效果

表 2 给出了催化炭膜 CM-0.8% 及文献报道中的甲醇制氢反应数据。由表可知,在固定床反应器中,随温度从 300 °C 提升到 320 °C,其甲醇转化率和氢气收率分别由 98.82% 和 45.50% 提高至 99.42% 和 47.36%,表明适当提高反应温度能够有效促进甲醇转化与氢气生成,对提升整体反应效果具有积极作用。

表 1 NiO 催化炭膜的气体分离性能

Table 1 Gas separation performance of NiO-modified catalytic carbon membranes

样品	渗透性/Barrer			选择性		
	H_2	CO_2	N_2	H_2/N_2	H_2/CO_2	CO_2/N_2
CM-0%	167.82	116.14	41.92	4.02	1.44	2.77
CM-0.2%	323.38	334.63	17.51	18.46	0.97	19.67
CM-0.4%	363.76	246.16	9.88	36.80	1.48	24.91
CM-0.6%	335.24	216.84	9.06	36.86	1.55	23.98
CM-0.8%	554.92	323.78	13.09	42.39	1.71	24.73
CM-1.0%	333.03	402.51	11.51	28.91	0.83	34.94

表 2 不同反应器的甲醇制氢性能对比

Table 2 Comparison of methanol-to-hydrogen performance among various types reactors

反应器	膜材料	反应温度/°C	催化剂	水醇比	甲醇转化率/%	氢气收率/%	数据来源
膜微反应器	Ti 多孔膜	360	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	8.8 : 1	95	—	[33]
微管反应器	Pd-ZnO	250	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	1.3 : 1	64.5	22.7	[34]
膜反应器	炭	250	铜基	—	60	35	[32]
膜反应器	铜/炭	240	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	1 : 1	68.9	33.2	[35]
固定床	—	300	CuO/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	1 : 1	98.82	45.50	本研究
固定床	—	320	CuO/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	1 : 1	99.42	47.36	本研究
膜反应器	炭	300	CuO/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	1 : 1	99.67	50.50	本研究
膜反应器	镍/炭	320	CuO/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	1 : 1	99.88	53.68	本研究

相较于固定床反应器,惰性炭膜和催化炭膜的氢气收率分别由 45.50% 和 47.36% 提高至 50.50% 和 53.68%,提升了 5.0~6.3 个百分点,表明催化炭膜在反应过程中,凭借优异的气体分离性能实现

了及时分离回收产物 H_2 的作用,从而从热力学角度打破了反应平衡限制,有力推动制氢反应正向进行^[7,32-33]。尤其是催化炭膜具有更显著的效果。表明本研究所开发的催化炭膜除了上述分离功能以

外,还兼具催化反应活性,使经过催化床层的反应流体在接触到膜表面与孔隙内的催化活性位点后,进一步发生二次转化制氢反应,从而在协同作用下对反应动力学过程产生促进作用^[23,28,35]。据此,本研究所制备的催化炭膜实现了热力学与动力学上对甲醇制氢反应的双重强化,为开发新型高性能膜材料及其新应用领域提供了参考。

3 结论

本研究成功制备了高性能 NiO 催化炭膜。NiO 的引入有效调控了前驱体热解过程,优化了炭膜孔结构,在吸附作用下协同提升了分离与催化性能。当 NiO 掺杂量为 0.8% 时,炭膜表现出最优性能: H₂ 渗透性达 554.92 Barrer, H₂/N₂ 选择性为 42.39。在膜反应器中于 320 °C 下进行甲醇制氢反应,实现了 99.88% 的甲醇转化率与 53.68% 的氢气收率,收率较传统固定床提升 13%。本研究为开发高效甲醇制氢与气体分离一体化膜技术提供了重要材料基础与理论依据,对推动膜催化过程在能源化工领域的应用具有积极意义。

参考文献:

[1] Evro S, Oni B A, Tomomewo O S. Carbon neutrality and hydrogen energy systems[J]. *J Renew Energy*, 2024, 78: 1449-1467.

[2] Mekonnin A S, Waclawiak K, Humayun M, *et al.* Hydrogen storage technology, and its challenges: a review[J]. *Catalysts*, 2025, 15(3): 260.

[3] Halder P, Babaie M, Salek F, *et al.* Advancements in hydrogen production, storage, distribution and refuelling for a sustainable transport sector: Hydrogen fuel cell vehicles[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2024, 52: 973-1004.

[4] 杨晓, 姚明宇, 韩伟, 等. 大规模可再生能源电解制氢技术现状及发展研究[J]. *热力发电*, 2025, 54(5): 33-43.

[5] Abhishek B, Jayarama A, Sanjog S N, *et al.* Challenges in photocatalytic hydrogen evolution: Importance of photocatalysts and photocatalytic reactors [J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2024, 81: 1442-1466.

[6] Sanghvi A H, Manjoo A, Rajput P, *et al.* Advancements in biohydrogen production — a comprehensive review of technologies, lifecycle analysis, and future scope[J]. *RSC Adv*, 2024, 14(49): 36868-36885.

[7] Ranjekar A M, Yadav G D. Steam reforming of methanol for hydrogen production: A critical analysis of catalysis, processes, and scope[J]. *J Power Sources*, 2021, 60(1): 89-113.

[8] Tong J, Zhang P, Zhuang F, *et al.* Mixed-conducting ceramic membrane reactors for hydrogen production[J]. *React Chem Eng*, 2024, 9(8): 2057-2076.

[9] Ramirez Kantun M D L A, Weigelt F, Neumann S, *et al.* Temperature stable, polymeric thin-film composite membrane for hydrogen separation[J]. *J Membr Sci*, 2024, 695: 122519.

[10] 姚彦虎, 杨晨, 张兵, 等. 基于 TiO₂ 溶胶杂化的分子筛炭膜制备及其结构与性能[J]. *化工学报*, 2021, 72(8): 4418-4424.

[11] 陆新元, 庄殿铮, 张兵, 等. Cu-Zn-Al 多金属氧化物杂化炭膜制备及气体分离性能[J]. *膜科学与技术*, 2025, 45(1): 40-47.

[12] Iyer G M, Ku C E, Zhang C. Hyperselective carbon membranes for precise high-temperature H₂ and CO₂ separation[J]. *Sci Adv*, 2025, 11(23): ead7512.

[13] Rahimalimamaghani A, Ramezani R, Tanaka D P, *et al.* Carbon molecular sieve membranes for selective CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separation: Experimental study, optimal process design, and economic analysis [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2023, 62(45): 19116-19132.

[14] Zhao L, Huang Y, Zhang J, *et al.* Al₂O₃-modified CuO-CeO₂ catalyst for simultaneous removal of NO and toluene at wide temperature range[J]. *Chem Eng J*, 2020, 397: 125419.

[15] Ramgobin A, Fontaine G, Bourbigot S. Investigation of the thermal stability and fire behavior of high performance polymer: A case study of polyimide[J]. *Fire Saf J*, 2021, 120: 103060.

[16] Salavati M, Majdoub M, Oulhakem O, *et al.* Transition metal catalyzed carbonization of polyetherimide/graphite nanocomposites [J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2025, 8(30): 15060-15074.

[17] Wang F, Zhang B, Liu S, *et al.* Investigation of the attapulgite hybrid carbon molecular sieving membranes for permanent gas separation[J]. *Chem Eng Res Des*, 2019, 151: 146-156.

[18] Adams J S, Itta A K, Zhang C, *et al.* New insights into structural evolution in carbon molecular sieve membranes during pyrolysis[J]. *Carbon*, 2019, 141: 238-246.

[19] Nikolaeva A L, Bugrov A N, Sokolova M P, *et al.* Metal oxide nanoparticles: An effective tool to modify

- the functional properties of thermally stable polyimide films[J]. *Polymers*, 2022, 14(13): 2580.
- [20] Corcione C E, Frigione M J M. Characterization of nanocomposites by thermal analysis [J]. *Materials*, 2012, 5(12): 2960-2980.
- [21] Zhou L, Li Y, Wang Z, *et al.* Preparation of polyimide films via microwave-assisted thermal imidization[J]. *RSC Adv*, 2019, 9(13): 7314-7320.
- [22] Muhammad D S, Aziz D M, Aziz S B. Fully environmental approach to design advanced optical polymer composites with high optoelectronic performance using green synthesized nickel metal complexes[J]. *Sci Rep*, 2025, 15: 30198.
- [23] Bouazizi N, Morshed M N, Nierstrasz V, *et al.* Effective combination between silver and nickel oxide nanoparticles: From characterization to catalytic reduction of 4-nitrophenol[J]. *J Mol Struct*, 2025, 1352: 144400.
- [24] Dubey P, Kaurav N, Devan R S, *et al.* The effect of stoichiometry on the structural, thermal and electronic properties of thermally decomposed nickel oxide[J]. *RSC Adv*, 2018, 8(11): 5882-5890.
- [25] 张兵, 江园, 吴永红, 等. 高氢渗透分离性的沸石杂化支撑碳膜的制备[J]. *无机材料学报*, 2016, 31(3): 257-262.
- [26] Lei L, Pan F, Lindbrathen A, *et al.* Carbon hollow fiber membranes for a molecular sieve with precise-cut-off ultramicropores for superior hydrogen separation [J]. *Nat Commun*, 2021, 12(1): 693.
- [27] Salimi P, Tieuli S, Taghavi S, *et al.* Sustainable lithium-ion batteries based on metal-free tannery waste biochar[J]. *J Mater Chem*, 2022, 24(10): 4119-4129.
- [28] Liu T, Ma Y, Tang Y, *et al.* Catalytic hydroconversion of model compounds over Ni/NiO@NC nanoparticles[J]. *Molecules*, 2024, 29(4): 755.
- [29] Fayed M G, Aman D, Mohamed S G. Synergetic electrochemical behavior of NiO and activated carbon composites for advanced supercapacitors[J]. *J Cluster Sci*, 2025, 36(3): 54.
- [30] Rahimalimamaghani A, Godini H, Mboussi M, *et al.* Carbon molecular sieve membranes for selective CO₂ separation at elevated temperatures and pressures[J]. *J CO₂ Util*, 2023, 68: 102378.
- [31] Hou M J, Li L, Xu R S, *et al.* Unraveling the relationship between microstructure of CMS membrane and gas transport property using molecular simulation [J]. *AIChE J*, 2024, 70(11): 118396.
- [32] Jazani O, Bennett J, Liguori S, *et al.* Carbon-low, renewable hydrogen production from methanol steam reforming in membrane reactors — a review [J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2023, 189: 109382.
- [33] Fan S, Chen Y, Wang Y, *et al.* A flow-through catalytic membrane micro-reactor for hydrogen production by methanol steam reforming [J]. *Chem Eng Sci*, 2023, 282: 119283.
- [34] Wang J, Zhang Y, Peng S, *et al.* Thermal analysis of a micro tubular reactor for methanol steam reforming by optimizing the multilayer arrangement of catalyst bed for the catalytic combustion of methanol[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2023, 48(73): 28315-28332.
- [35] 汪尔文, 张兵, 李欣明, 等. 催化碳膜制备及其强化甲醇水蒸气重整制氢反应[J]. *材料导报*, 2023, 37(17): 256-260.

Preparation of nickel-based catalytic carbon membranes for enhanced methanol-to-hydrogen reactions

YU Xin¹, LI Xinming¹, ZHU Ziyi¹, JIAO Dian¹,
ZHANG Bing¹, QIU Ping²

(1. School of Petrochemical Engineering, Shenyang University of Technology, Liaoyang 111003, China;
2. School of New Energy and Materials, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China)

Abstract: A membrane reactor constructed by membrane materials with dual functions of catalysis and separation is expected to enhance the performance of methanol-to-hydrogen conversion from both thermodynamic and kinetic perspectives. Herein, catalytic carbon membranes were prepared by

(下转第 118 页)

- Ideal alternatives for alkaline fuel cell applications[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(34): 17101-17110.
- [14] Liu L, Yan X, Gao L, *et al.* Long-branched and densely functionalized anion exchange membranes for fuel cells[J]. *J Membr Sci*, 2019, 581(1): 82-92.
- [15] Zhang F, Li T T, Chen W T, *et al.* Electron-donating C-NH₂ link backbone for highly alkaline and mechanical stable anion exchange membranes [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(8): 10490-10499.

Bifunctional side chain anion exchange membranes with C=O-free backbone

LIU Jinwu¹, LIU Chang¹, ZHANG Yang¹,
JU Jia¹, CUI Jun², ZHANG Fan¹

- (1. College of Petrochemical Technology, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China;
2. College of Life Engineering, Shenyang Institute of Technology, Fushun 113000, China)

Abstract: To enhance the overall performance of anion exchange membranes (AEMs) under harsh, hot alkaline conditions, a novel membrane architecture was designed by integrating hydrophobic-hydrophilic dual-functional side chains in a parallel configuration onto a C=O-free poly(arylene ether) backbone. The C=O-free backbone was employed to mitigate alkaline-induced backbone degradation, while the dual-functional side chains were intended to synergistically facilitate the formation of efficient ion-conducting pathways and provide steric protection for the cationic groups. AEMs with varying side chain lengths were synthesized and characterized. The membrane incorporating hexyl chains for both functionalities (PEAM-QC6H6) demonstrated the most balanced property profile. It exhibited a low swelling ratio of 9.0% at 80 °C, a tensile strength of 38.9 MPa, and a high hydroxide conductivity of 140.3 mS/cm at 80 °C. Remarkably, it retained 92.4% of its initial conductivity after being immersed in 4 mol/L KOH at 80 °C for 1 500 hours. Furthermore, a H₂/O₂ fuel cell assembled with the PEAM-QC6H6 membrane achieved a peak power density of 1.18 W/cm² at 80 °C. This work provides a promising strategy for the molecular design of durable, high-performance AEMs.

Key words: C=O-free poly(arylene ether); hydrophobic-hydrophilic dual-functional side chains; anion exchange membrane; ionic conductivity; alkaline stability; single-cell performance

(上接第 102 页)

incorporating NiO as active catalytic component into the matrix of carbon membrane. Thermogravimetric analysis, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and X-ray diffraction were employed to systematically investigate the thermal stability, functional group structure, component distribution and microstructure of the membrane materials. The effect of NiO amount on the separation performance and the hydrogen production performance of resultant catalytic carbon membranes was investigated. The results showed that when the NiO loading is 0.8%, the prepared catalytic carbon membrane exhibited a H₂ permeability of 554.92 Barrer and a H₂/N₂ selectivity of 42.39. Under reaction conditions at 320 °C and ambient pressure, the membrane reactor achieved a methanol conversion of 99.88% and a hydrogen yield of 53.68%, demonstrating a significant synergistic enhancement between reaction and separation.

Key words: NiO; carbon membrane; gas separation; membrane reactor; methanol-to-hydrogen